

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-101173

(43)Date of publication of application : 05.06.1985

(51)Int.Cl.

C09K 11/61  
G21K 4/00

(21)Application number : 58-208727

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 07.11.1983

(72)Inventor : NAKAMURA TAKASHI  
TAKAHASHI KENJI

## (54) PHOSPHOR AND PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a bivalent europium-activated halide phosphor which emits light in a wavelength range of near-ultraviolet light to blue light by the excitation of irradiation, by firing a starting material mixture having a specified composition in a weakly reducing atmosphere.

CONSTITUTION: A starting material mixture for the titled phosphor is prep'd. so as to satisfy the relationship defined by formula I. The mixture is fired at 500W 1,300° C in a weakly reducing atmosphere to obtain a bivalent europium-activated composite halide phosphor of formula II. In the formulas, MII is at least one alkaline earth metal selected from among Ba, Sr and Ca; MI is at least one alkali metal selected from among Rb and Cs; X is at least one member selected from among Cl, Br and I; X' is at least one member selected from among F, Cl, Br and I;  $0 < a \leq 4.0$  and  $0 < x \leq 0.2$ . The phosphor of formula II where MI is Cs and  $0 < a \leq 1.5$ , exhibits high stimulated emission.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Best Available Copy

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-101173

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月5日

C 09 K 11/61  
G 21 K 4/007215-4H  
6656-2C

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 蛍光体およびその製造法

⑯ 特 願 昭58-208727

⑰ 出 願 昭58(1983)11月7日

⑱ 発 明 者 中 村 隆 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 高 橋 健 治 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社 南足柄市中沼210番地

㉑ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

蛍光体およびその製造法

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 組成式(Ⅰ)：



(ただし、M<sup>a</sup>はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；M<sup>b</sup>はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；XはCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；X'はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaおよびxはそれぞれ0<a≤4；0および0<x≤0.2の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロビウム錯体ハロゲン化合物蛍光体。

2. 組成式(Ⅰ)におけるM<sup>a</sup>がCaであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光

体。

3. 組成式(Ⅰ)におけるaが0<a≤1、5の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の蛍光体。

4. 組成式(Ⅰ)におけるaが1であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の蛍光体。

5. 組成式(Ⅰ)におけるXがBrであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

6. 組成式(Ⅰ)におけるX'がBrおよびIのうちの少なくとも一種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

7. 組成式(Ⅰ)におけるM<sup>b</sup>がBaであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

8. 組成式(Ⅰ)におけるxが1.0<sup>-2</sup>≤x≤1.0<sup>-3</sup>の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

## 9. 化学式論的に組成式(Ⅱ)：



(ただし、M'はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；M'はHfおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；XはCe、BfおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；X'はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaおよびxはそれぞれ $0 < a \leq 4$ 、 $0$ および $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように蛍光体原料配合物を調製したのち、この配合物を還元性雰囲気中で $500^{\circ}\text{C}$ 乃至 $1300^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で焼成することを特徴とする組成式(I)：



(ただし、M'、M'、X、X'、aおよびxの定数は前述と同じである)

で表わされる二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体の製造法。

10. 組成式(II)におけるM'がCeである

17. 蛍光体原料配合物の焼成を $700^{\circ}\text{C}$ 乃至 $1000^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の蛍光体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、蛍光体およびその製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロピウムにより賦活されている複合ハロゲン化合物蛍光体およびその製造法に関するものである。

二価のユーロピウムで賦活したハロゲン化合物系蛍光体の一種として、従来より二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属化合物ハロゲン化合物蛍光体(M = FX : Eu<sup>2+</sup>、ただしM'はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、Xは希土類以外のハロゲンである)がよく知られている。たとえば、特公開51-28591号公報に開示されているように、この蛍光体はX線、電子線および紫外線などの放射線で励起すると390nm付近に発光ピークを有する近紫外発光(瞬時発光)を示し、特にX線撮影などにおいて用いられる放射線増感スク

ことを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の蛍光体の製造法。

11. 組成式(II)におけるaが $0 < a \leq 1$ 、5の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の蛍光体の製造法。

12. 組成式(II)におけるaが1であることを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の蛍光体の製造法。

13. 組成式(II)におけるXがBrであることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の蛍光体の製造法。

14. 組成式(II)におけるX'がBrおよびIのうちの少なくとも一種であることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の蛍光体の製造法。

15. 組成式(II)におけるM'がBaであることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の蛍光体の製造法。

16. 組成式(II)におけるxが $10^{-3} \leq x \leq 10^{-2}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の蛍光体の製造法。

リオン用の蛍光体として有用であることが知られている。

さらに近年になって、上記二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属化合物ハロゲン化合物蛍光体は、X線、電子線および紫外線などの放射線を照射したのち、可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると近紫外発光を示すこと、すなわち、該蛍光体は遅延発光を示すことが見出されている。このような理由により、たとえば特開昭55-12143号公報に開示されているように、この蛍光体は、蛍光体の遅延性を利用する放射線増感変換方法に用いられる放射線増感変換パネル用の蛍光体として非常に注目されている。

上述のように、二価ユーロピウム賦活ハロゲン化合物系蛍光体の一種として、従来より上記二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属化合物ハロゲン化合物蛍光体が知られているが、本発明は、この二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属化合物ハロゲン化合物系蛍光体とは組成および結晶構造の異なる二価ユーロピウム賦活ハロゲン化合物系蛍光体およびそ

の製造法を提供するものである。

すなわち、本発明は新規な二価ユーロピウム試料ハロゲン化合物蛍光体、およびその製造法を提供することを目的とするものである。

本発明者等は、上記目的を達成するために種々の研究を行ってきた。その結果、上記二価ユーロピウム試料ハロゲン化合物ハロゲン化合物蛍光体、さらにRおよびCの化合物、塩化物、臭化物および硫化物からなるアルカリ金属ハロゲン化合物より選ばれる化合物の少なくとも一種を適量混合した。この混合物を真空中性雰囲気中で500～1300℃の範囲の温度で焼成する場合、上記二価ユーロピウム試料ハロゲン化合物ハロゲン化合物蛍光体と結晶構造の異なる新規な蛍光体を得られることを見出し、本発明に至ったのである。

すなわち、本発明の蛍光体は、組成式(Ⅰ)：



(ただし、M<sup>2</sup>はBa、SrおよびCaからな

る少なくとも一種のハロゲンであり；X'はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaおよびxはそれぞれ0<a≤4、0および0<x≤0.2の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調製した。この混合物を真空中性雰囲気中で500乃至1300℃の範囲の温度で焼成することを得る。

組成式(Ⅰ)で表わされる本発明の二価ユーロピウム試料ハロゲン化合物蛍光体は、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射して励起する場合にも近紫外乃至青色領域に発光(瞬時発光)を示す。

次に、本発明を詳しく説明する。

本発明の二価ユーロピウム試料ハロゲン化合物蛍光体は、たとえば、以下に示されるような製造法により製造することができる。

まず、蛍光体原料として、

1) BaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>およびCaF<sub>2</sub>からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属化合物、

2) BaCl<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、BaBr<sub>2</sub>、SrBr<sub>2</sub>、CaBr<sub>2</sub>、BaI<sub>2</sub>、SrI<sub>2</sub>およびCaI<sub>2</sub>からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属ハロゲン化合物、

3) RbF、CsF、RbCl、CsCl、RbBr、CsBr、RbIおよびCsIからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化合物、

4) BaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>およびCaF<sub>2</sub>からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属化合物であり；M<sup>2</sup>はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；XはCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaおよびxはそれぞれ0<a≤4、0および0<x≤0.2の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロピウム試料ハロゲン化合物蛍光体である。

また、本発明の二価ユーロピウム試料ハロゲン化合物蛍光体の製造法は、化学量論的に組成式(Ⅱ)：



(ただし、M<sup>2</sup>はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；M<sup>2</sup>はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；XはCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaおよびxはそれぞれ0<a≤4、0および0<x≤0.2の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロピウム試料ハロゲン化合物蛍光体は、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射して励起する場合にも近紫外乃至青色領域に発光(瞬時発光)を示す。

次に、本発明を詳しく説明する。

本発明の二価ユーロピウム試料ハロゲン化合物蛍光体は、たとえば、以下に示されるような製造法により製造することができる。

まず、蛍光体原料として、

1) BaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>およびCaF<sub>2</sub>からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属化合物、

2) BaCl<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、BaBr<sub>2</sub>、SrBr<sub>2</sub>、CaBr<sub>2</sub>、BaI<sub>2</sub>、SrI<sub>2</sub>およびCaI<sub>2</sub>からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属ハロゲン化合物、

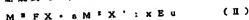
3) RbF、CsF、RbCl、CsCl、RbBr、CsBr、RbIおよびCsIからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化合物、

4) BaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>およびCaF<sub>2</sub>からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属化合物であり；M<sup>2</sup>はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；XはCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaおよびxはそれぞれ0<a≤4、0および0<x≤0.2の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロピウム試料ハロゲン化合物蛍光体は、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射して励起する場合にも近紫外乃至青色領域に発光(瞬時発光)を示す。

4) ハロゲン化合物、酸化物、炭酸塩、硫酸塩などのユーロビウムの化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種のユーロビウム化合物、を用造する。場合によっては、さらにハロゲン化アンモニウム(NH<sub>4</sub>X";ただし、X"はCl、BrまたはIである)などをフラックスとして使用してもよい。

蛍光体の製造に際しては、上記1)のアルカリ土類金属化合物、2)のアルカリ土類金属ハロゲン化合物、3)のアルカリ金属ハロゲン化合物および4)のユーロビウム化合物を用いて、化学量論的に、組成式(II)：



(ただし、M<sup>a</sup>はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；M<sup>b</sup>はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；X<sup>c</sup>はCl、Br、IおよびFからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；X'はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少な

くとも一種のハロゲンであり；そしてaおよびxはそれぞれ0<a≤4、0および0<x≤0.2の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように秤量混合して、蛍光体原料の混合物を調製する。

本発明の蛍光体の製造法において、主として輝度発光輝度の点から、組成式(II)においてアルカリ金属を表わすM<sup>a</sup>はCsであるのが好ましく、この場合その量を表わすx値は0<x≤1.5の範囲にあるのが好ましい。同じく主として輝度発光輝度の点から、組成式(II)においてアルカリ土類金属を表わすM<sup>b</sup>はBaであるのが、ハロゲンを表わすX<sup>c</sup>はBrであるのが、同じくハロゲンを表わすX'はBrおよびIのうちの少なくとも一種であるのが、またユーロビウムの賦活度を表わすx値は1.0<sup>-4</sup>≤x≤1.0<sup>-2</sup>の範囲にあるのが好ましい。

蛍光体原料混合物の調製は、

i) 上記1)、2)、3)および4)の蛍光体原料を単に混合することによって行なってもよく、

あるいは、

ii) まず、上記1)、2)および3)の蛍光体原料を混合し、この混合物を100℃以上の温度で数時間加熱したもの、得られた熱処理物に上記4)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよい、あるいは、

iii) まず、上記1)、2)および3)の蛍光体原料を懸濁液の状態に混合し、この懸濁液を加温下(好ましくは50~200℃)で減圧乾燥、真空乾燥、噴霧乾燥などにより乾燥し、しかるのち得られた乾燥物に上記4)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよい。

なお、上記ii)の方法の变法として、上記1)、2)、3)および4)の蛍光体原料を混合し、得られた混合物に上記熱処理を施す方法、あるいは上記1)、2)および4)の蛍光体原料を混合し、この混合物に上記熱処理を施し、得られた熱処理物に上記3)の蛍光体原料を混合する方法を採用してもよい。また、上記iii)の方法の变法として、上記1)、2)、3)および4)の蛍光体

原料を懸濁液の状態に混合し、この懸濁液を乾燥する方法、あるいは上記1)、2)および4)の蛍光体原料を懸濁液の状態に混合し、この懸濁液を乾燥したのち得られた乾燥物に上記3)の蛍光体原料を混合する方法を利用してよい。

上記i)、ii)、およびiii)のいずれの方法においても、混合には、各種ミキサー、V型ブレンダ、ボールミル、ロッドミルなどの通常の混合機が用いられる。

次に、上記のようにして得られた蛍光体原料混合物を石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は500~1300℃の範囲が適当であり、好ましくは700~1000℃の範囲である。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量および焼成温度などによっても異なるが、一般には0.5~8時間が適当である。焼成雰囲気としては、少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、あるいは、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの還元性の雰囲気を利用する。一般に上

記4)の蛍光体原料として、ユーロビウムの価数が三価のユーロビウム化合物が用いられるが、その場合には焼成過程において、上記価数欠性の雰囲気によって三価のユーロビウムは二価のユーロビウムに変えられ。

上記焼成によって粉末状の本発明の蛍光体を得られる。なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗淨、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法によって製造される二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体は、組成式(1)：



(ただし、 $M^2$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $M^2$ はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； $X$ はCa、SrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； $X'$ はF、

Ca、SrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして $a$ および $X$ はそれぞれ $0 < a \leq 1$ 、 $0$ および $0 < X \leq 0.2$ の範囲の数値である)

で表わされるものである。

第1図は、上述の製造法に従って製造される本発明の蛍光体の具体例であるBaFBr・CaI : Eu<sup>2+</sup>蛍光体、BaFBr・CaScI : Eu<sup>2+</sup>蛍光体およびBaFBr・CsBr : Eu<sup>2+</sup>蛍光体のX線回折パターン[それぞれ(a)、(b)および(c)]、並びに従来公知のBaFBr : Eu<sup>2+</sup>蛍光体およびCsIのX線回折パターン[それぞれ(d)および(e)]を示すものである。これらのX線回折パターンはいずれもCu $\alpha$ 、 $K\alpha$ で測定したものである。

第1図-(a)、(b)および(c)から、上記組成式(1)における $X'$ の異なる本発明の三種の蛍光体はいずれも同様の結晶構造を有していることが明らかである。また、本発明の蛍光体は組成的には従来公知のBaFBr : Eu<sup>2+</sup>蛍光体

に $CsX'$ を付加したものであるが、第1図-(a)、(b)および(c)と第1図-(d)との比較から明らかなように、本発明の蛍光体の結晶構造はBaFBr : Eu<sup>2+</sup>蛍光体の結晶構造とは全く異なるものである。さらに第1図-(a)と第1図-(e)との比較から明らかなように、本発明のBaFBr・CaI : Eu<sup>2+</sup>蛍光体の結晶構造は、CsIの結晶構造とも全く異なるものである。なお、CaScIおよびCsBrはCsIと同様の結晶構造を有しており、従って本発明のBaFBr・CsScI : Eu<sup>2+</sup>蛍光体およびBaFBr・CsBr : Eu<sup>2+</sup>蛍光体の結晶構造もまた、それぞれCsScIおよびCsBrの結晶構造とは全く異なるものである。

なお、第1図-(a)、(b)および(c)に示される本発明の蛍光体のX線回折パターンはいずれも $CsX'$ の量を表わす $a$ 値が1の場合のものであるが、 $a$ 値の変化に伴ってX線回折パターンはそのピーク位置が連続的に変化することが確認されている。しかしながら、 $a$ 値が0に近づ

いてもそのX線回折パターン中にBaFBr : Eu<sup>2+</sup>蛍光体特有のピークは見られず、このような点から本発明の蛍光体の結晶構造は、従来公知のBaFBr : Eu<sup>2+</sup>蛍光体の結晶構造とは異なるものであるということが出来る。

以上、BaFBr・CaScI : Eu<sup>2+</sup>蛍光体、BaFBr・aCsCaI : Eu<sup>2+</sup>蛍光体およびBaFBr・aCsBr : Eu<sup>2+</sup>蛍光体の場合を例にとって本発明の二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体の結晶構造を説明したが、本発明のその他の蛍光体についてもその結晶構造は上述と同様であることが確認されている。

本発明の二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体はX線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち、450～900nmの可視乃至赤外線域の電磁波で励起すると近紫外乃至青色領域に輝光を発光を示す。

第2図は、本発明の二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体の輝光励起スペクトルを例示するものであり、第2図において曲線1、2およ

びずはそれぞれ  $BaFBr \cdot CsCl_2 : Eu^{++}$  蛍光体、 $BaFBr \cdot CsBr : Eu^{++}$  蛍光体および  $BaFBr \cdot CsI : Eu^{++}$  蛍光体の輝発動起スペクトルである。

第2図から、本発明の蛍光体は放射線照射後450～900nmの波長領域の電磁波で励起すると輝発光を示し、特に800nm以下の波長領域の電磁波で励起する時高輝度の輝発光を示すことが明らかである。また第2図から、本発明の蛍光体の輝発動起スペクトルの最大ピークの位置は、蛍光体を構成する  $CsX'$  の  $X'$  がそれぞれ  $Cl$  (曲線1)、 $Br$  (曲線2) および  $I$  (曲線3) である順に後者のものほど波長長側にあることがわかる。

第3図は、本発明の二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体の輝発動起スペクトルを例示するものであり、第3図において曲線1、2および3はそれぞれ上記の  $BaFBr \cdot CsCl_2 : Eu^{++}$  蛍光体、 $BaFBr \cdot CsBr : Eu^{++}$  蛍光体および  $BaFBr \cdot CsI : Eu^{++}$  蛍光体の

輝発動起スペクトルである。

第3図から明らかなように、本発明の蛍光体は近紫外乃至青色領域に輝発光を示し、その輝発動起スペクトルのピークは約390～400nmの波長領域にある。従って、本発明の蛍光体を放射線照射後500～800nmの波長領域の電磁波で励起する場合には、輝発光と励起光との分離が容易であり、かつその輝発光は高輝度となる。また第3図から、本発明の蛍光体の輝発動起スペクトルの最大ピークの位置は、上記の輝発動起スペクトルの最大ピーク位置と同様に、蛍光体を構成する  $CsX'$  の  $X'$  がそれぞれ  $Cl$  (曲線1)、 $Br$  (曲線2) および  $I$  (曲線3) である順に、後者のものほど波長長側にあることがわかる。

以上、 $BaFBr \cdot CsCl_2 : Eu^{++}$  蛍光体、 $BaFBr \cdot CsBr : Eu^{++}$  蛍光体および  $BaFBr \cdot CsI : Eu^{++}$  蛍光体の場合を例にとりて、本発明の二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体の輝発動起スペクトルおよび輝発光

スペクトルを説明したが、本発明のその他の蛍光体についてもその輝発動起スペクトルおよび輝発光スペクトルは、上述と同様であることが確認されている。

なお、本発明の二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体は、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射して励起する場合にも近紫外乃至青色領域に発光（瞬時発光）を示し、その発光スペクトル（瞬時発光スペクトル）は輝発光スペクトルとほぼ同様である。

第4図は、本発明の  $BaFBr \cdot aM^{+}I : Eu^{++}$  蛍光体における  $a$  値と輝発光輝度 [80KvのX線を照射した時、 $H\alpha-N$ レーザ光 (632.8nm) で励起した時の輝発光輝度] との関係を示すグラフであり、曲線1は  $BaFBr \cdot aCsI : Eu^{++}$  蛍光体の場合、曲線2は  $BaFBr \cdot aRbI : Eu^{++}$  蛍光体の場合である。なお、第4図において上記曲線と縦軸とが交わる点は、 $a=0$  の蛍光体、すなわち従来公知の  $BaFBr : Eu^{++}$  蛍光体の輝発光輝度

を表す。

第4図から明らかなように、 $BaFBr \cdot aCsI : Eu^{++}$  蛍光体の場合 (曲線1) に、その輝発光輝度は  $0 < a < 1.0$  の範囲においては  $a$  値の増加に従って徐々に増大し、約  $a=1.0$  で最大となり、 $a$  値が  $1.0$  よりもさらに大きくなると  $a$  値の増加に従って急激に低下し、そして  $a$  値が  $4.0$  よりも大きくなると輝発光輝度は測定不能な程度にまで低下する。特に  $a$  値が  $0 < a \leq 1.5$  の範囲にある場合に、 $BaFBr \cdot aCsI : Eu^{++}$  蛍光体は従来公知の  $BaFBr : Eu^{++}$  蛍光体よりも高輝度の輝発光を示す。なお、 $BaFBr \cdot aCsI : Eu^{++}$  蛍光体以外の本発明の  $M^{+}=Cs$  である蛍光体についても、 $a$  値と輝発光輝度との関係は第4図曲線1と同じような傾向にあることが確認されている。

以下余白



一方、 $BaFBr \cdot aRbI : Eu^{2+}$  蛍光体の場合(曲線2)にはその輝度発光輝度は $a$ 値の増加に従って低下し続け、 $BaFBr \cdot aCsI : Eu^{2+}$  蛍光体の場合と同様に $a$ 値が4.0よりも大きくなると輝度発光輝度は測定不能程度にまで低下する。 $BaFBr \cdot aRbI : Eu^{2+}$  蛍光体以外の本発明の $M^{2+} = Rb$ である蛍光体についても $a$ 値と輝度発光輝度との関係は第4図曲線2と同じような傾向にあることが確認されている。

以上に説明した発光特性から、本発明の蛍光体は、医療診断を目的とするX線造影等の医療用放射線造影および物質の非破壊検査を目的とする工業用放射線造影などに適用される輝度性蛍光体を利用する放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として、特に有用である。

次に本発明の実施例を記載する。ただし、これらの各実施例は本発明を限定するものではない。

#### 【実施例1】

希土バリウム( $BaFBr$ )175.3g、臭化バリウム( $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ )333.2g

、活性化セシウム( $CsI$ )519.6g、および臭化ユーロピウム( $EuBr_3$ )0.783gをボールミルを用いて充分に混合した。

次に、得られた蛍光体原料混合物をアルミナルツボに充填し、これを高圧電炉に入れて焼成を行なった。焼成は、一酸化炭素を含む二酸化炭素雰囲気中で900℃の温度で1.5時間かけて行なった。焼成が完了したのち、焼成物を炉外に取り出して冷却した。

このようにして、粉末状の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体( $BaFBr \cdot CsI : 0.001 Eu^{2+}$ )を得た。

この蛍光体についてX線回折測定を行なったところ、第1図-(a)に示すようなX線回折パターンが得られた。得られたX線回折パターンは、公知の $BaFBr : 0.001 Eu^{2+}$  蛍光体、および蛍光体原料である $CsI$ のいずれのX線回折パターン〔それぞれ第1図-(d)および(e)〕とも異なるものであった。

#### 【実施例2】

この蛍光体についてX線回折測定を行なったところ、第1図-(c)に示すようなX線回折パターンが得られた。得られたX線回折パターンは、公知の $BaFBr : 0.001 Eu^{2+}$  蛍光体のX線回折パターン〔第1図-(d)〕、および蛍光体原料である $CsBr$ のX線回折パターンのいずれとも異なるものであった。

次に、実施例1〜3で得られた各々の蛍光体に管電圧30KVのX線を照射したのち、H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>レーザ光(波長:632.8nm)で励起したときの輝度発光スペクトル、およびその輝度発光のピーク波長における輝度発光スペクトルを測定した。得られた結果を第3図および第2図に示す。

第3図において、

曲線1:  $BaFBr \cdot CsBr : 0.001 Eu^{2+}$

蛍光体(実施例2)の輝度発光スペクトル  
曲線2:  $BaFBr \cdot CsBr : 0.001 Eu^{2+}$

蛍光体(実施例3)の輝度発光スペクトル  
曲線3:  $BaFBr \cdot CsI : 0.001 Eu^{2+}$

実施例1において、活性化セシウムの代りに臭化セシウム( $CsBr$ )338.8gを用いること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体( $BaFBr \cdot CsBr : 0.001 Eu^{2+}$ )を得た。

この蛍光体についてX線回折測定を行なったところ、第1図-(b)に示すようなX線回折パターンが得られた。得られたX線回折パターンは、公知の $BaFBr : 0.001 Eu^{2+}$  蛍光体のX線回折パターン〔第1図-(d)〕、および蛍光体原料である $CsBr$ のX線回折パターンのいずれとも異なるものであった。

#### 【実施例3】

実施例1において、活性化セシウムの代りに臭化セシウム( $CsBr$ )425.6gを用いることにより、粉末状の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体( $BaFBr \cdot CsBr : 0.001 Eu^{2+}$ )を得た。

光体（実施例1）の輝度発光スペクトル

である。

また、実施例1～3で得られた各々の蛍光体は管電圧80KVのX線を照射したとき、He-Neレーザ光で励起したときの輝度発光の輝度を測定した。その結果を、従来のBaFBr:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体の同一励起下において測定した輝度発光の輝度と比較して第1表に示す。

以下余白

第1表

相対輝度発光輝度	
実施例1	115
実施例2	105
実施例3	110
BaFBr:0.001Eu <sup>2+</sup> 蛍光体	100

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の二価ユーロビウム賦活重合ハロゲン化物蛍光体の具体例であるBaFBr・CsI:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体、BaFBr・CsI:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体およびBaFBr・CsBr:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体のX線回折パターン〔それぞれ(a)、(b)および(c)〕、並びに従来公知のBaFBr:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体およびCsIのX線回折パターン〔それぞれ

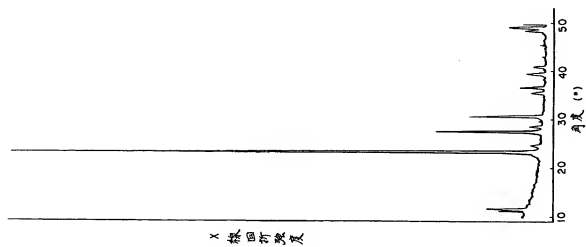
(d)および(e)〕を示す図である。

第2図は、本発明の二価ユーロビウム賦活重合ハロゲン化物蛍光体の具体例であるBaFBr・CsI:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体、BaFBr・CsBr:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体およびBaFBr・CsI:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体の輝度発光スペクトル（それぞれ曲線1、2および3）である。

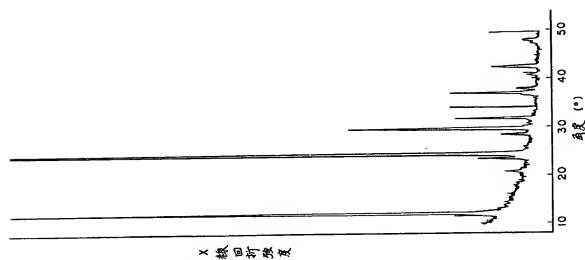
第3図は、本発明の二価ユーロビウム賦活重合ハロゲン化物蛍光体の具体例であるBaFBr・CsI:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体、BaFBr・CsBr:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体およびBaFBr・CsI:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体の輝度発光スペクトル（それぞれ曲線1、2および3）である。

第4図は、本発明のBaFBr・aM<sup>2+</sup>I:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体におけるa値と輝度発光輝度との関係を示すグラフであり、曲線1はBaFBr・aCsI:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体の場合、曲線2はBaFBr・aRbI:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体の場合である。

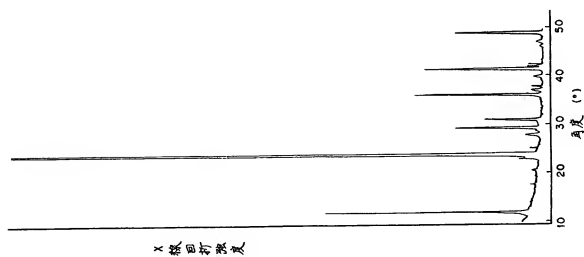
第 1 图 (a)



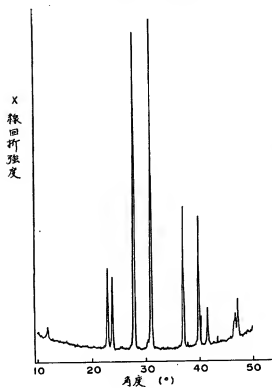
第 1 图 (b)



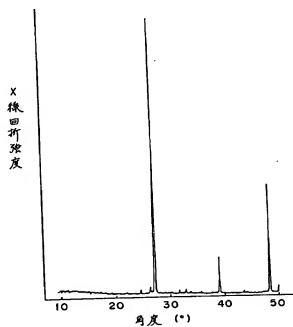
第 1 图 (c)



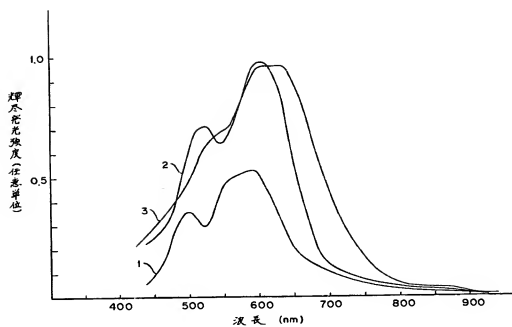
第 1 图 (d)



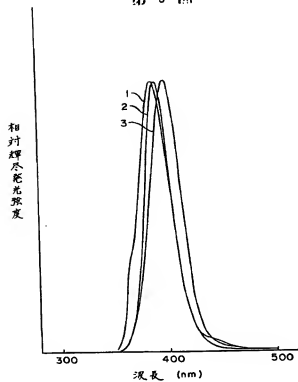
第 1 图 (e)



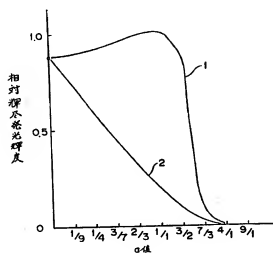
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



昭和58年11月28日

特許庁長官 志賀 孝 殿

1. 事件の表示

昭和58年 特許第 第208727号

2. 発明の名称

蛍光体およびその製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社

4. 代理人

住 所 東京都新宿区四谷2-14 ミツヤ四谷ビル8階

〒(354)1709/9

氏 名 (7467) 弁理士 柳 川 孝 男

5. 補正命令の目的

自 発

6. 補正により増加する発明の数

なし

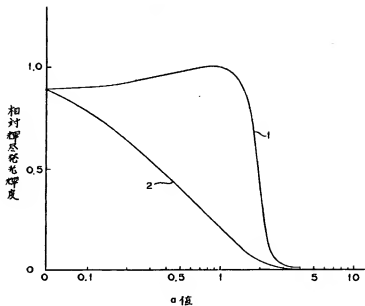
7. 補正の対象

図 面

8. 補正の内容

出願時の願書に添付した図面のうち第4図をここに添付した第4図と差し換える。

第 4 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINE(S) OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.